

ADHESIVE COMPOSITION

Publication number: JP4356577 (A)

Publication date: 1992-12-10

Inventor(s): TAKEDA TOSHIMITSU; YAMAZAKI HAJIME +

Applicant(s): YOKOHAMA RUBBER CO LTD +

Classification:

- international: **C09J175/00; C09J175/04; C09J175/06; C09J175/00; C09J175/04; C09J175/06;**
(IPC1-7): C09J175/04; C09J175/06

- European:

Application number: JP19910003893 19910117

Priority number(s): JP19910003893 19910117

Abstract of **JP 4356577 (A)**

PURPOSE: To provide an adhesive compsn. improved in initial adhesive strength, water resistance, and resistance to plasticizers. **CONSTITUTION:** An adhesive compsn. which comprises a polyester polyol (A) having a mol.wt. of 2000-100,000, a hydroxylate acrylonitrile-butadiene copolymer (B), and a polyisocyanate (C) and in which the wt. ratio of A/B is (70:30) to (97:3) (the sum of A and B being 100) and the molar ratio of isocyanate groups in C (NCO) to the sum of hydroxyl groups in A (OHA) and hydroxyl groups in B (OHB), i.e., $\{(NCO)/[OHA+(OHB)]\}$, is 0.5-10.0.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開平4-356577

(43)公開日 平成4年(1992)12月10日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/04	J F E	7602-4 J		
175/06	J F B	7602-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

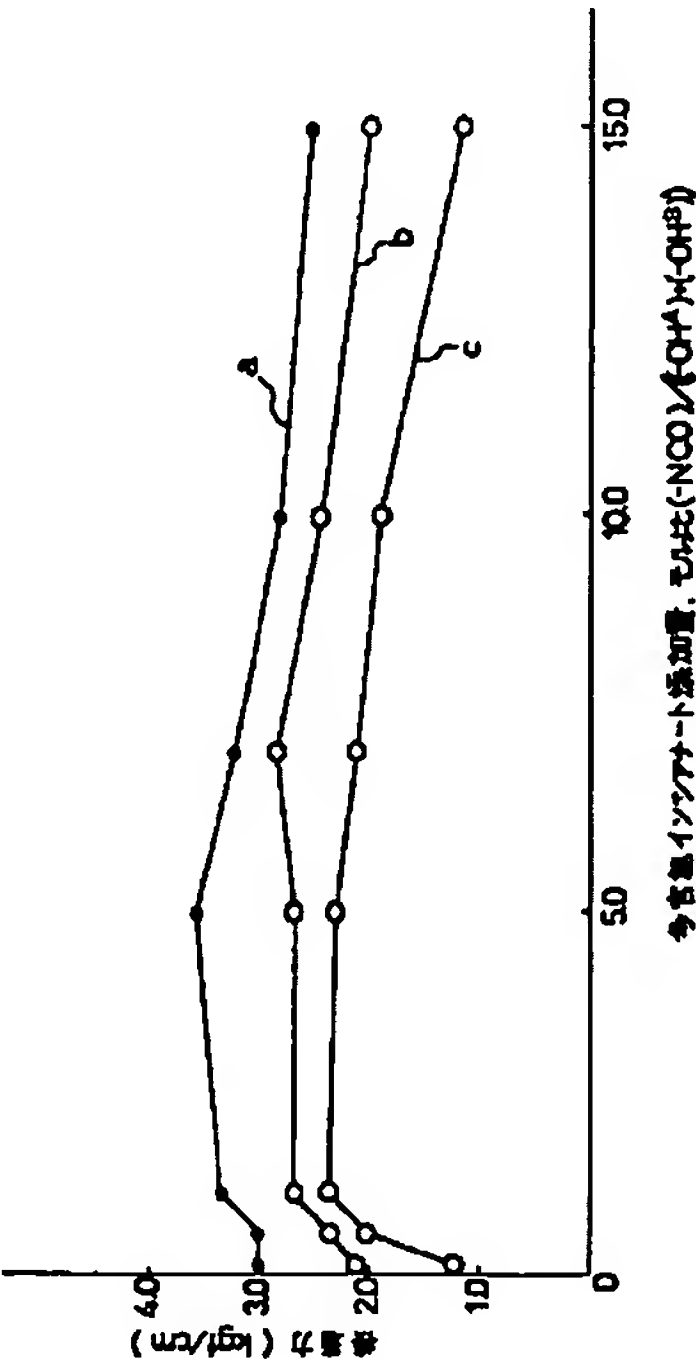
(21)出願番号	特願平3-3893	(71)出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22)出願日	平成3年(1991)1月17日	(72)発明者	武田 敏充 神奈川県平塚市徳延490
		(72)発明者	山崎 肇 神奈川県秦野市西大竹112-2
		(74)代理人	弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 初期接着力、耐水性、および耐可塑剤を向上させた接着剤組成物を提供すること。

【構成】 本発明の接着剤組成物は、分子量2,000~100,000のポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)と多官能イソシアナート(C)とからなり、ポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)との重量組成比が(A):(B)=70~97:3~30で合計重量部が(A)+(B)=100であり、多官能イソシアナート(C)中のイソシアナート基(-NCO)のポリエステルポリオール(A)中の水酸基(-OH^A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)中の水酸基(-OH^B)との総和((-OH^A)+(-OH^B))に対するモル比(-NCO)/((-OH^A)+(-OH^B))が0.5~10.0であること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量2,000~100,000のポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)と多官能イソシアナート(C)とからなり、ポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)との重量組成比が(A):(B)=70~97:3~30で合計重量部が(A)+(B)=100であり、多官能イソシアナート(C)中のイソシアナート基(-NCO)のポリエステルポリオール(A)中の水酸基(-OH^A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)中の水酸基(-OH^B)との総和((-OH^A) + (-OH^B))に対するモル比(-NCO)/((-OH^A) + (-OH^B))が0.5~10.0である接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、初期接着力、耐水性、耐可塑性を向上させた接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、例えばポリエステルフィルムと軟質塩化ビニル樹脂フィルムとをラミネートさせる場合、一般にポリエステル系接着剤（ポリエステルポリオール、又はポリエステルポリオールと多官能イソシアナートの組み合わせ）が使用されている。しかし、ポリエステル系接着剤は、耐水性が悪く（耐水試験後にポリエステルポリオールが加水分解する）、或いは耐可塑性が悪いため（軟質塩化ビニル樹脂フィルムに含有される可塑性が接着剤に移行し易い）、その接着力が経時的に劣化するという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、初期接着力を向上させると共に、耐水性および耐可塑性を高めて接着力の経時的劣化を抑制した接着剤組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の接着剤組成物は、分子量2,000~100,000のポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)と多官能イソシアナート(C)とからなり、ポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)との重量組成比が(A):(B)=70~97:3~30で合計重量部が(A)+(B)=100であり、多官能イソシアナート(C)中のイソシアナート基(-NCO)のポリエステルポリオール(A)中の水酸基(-OH^A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)中の水酸基(-OH^B)との総和((-OH^A) + (-OH^B))に対するモル比(-NCO)/((-OH^A) + (-OH^B))が0.5~10.0であることを特徴とする。

【0005】このように本発明では、水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)を用いて、これを多官能イソシアナート(C)で架橋するために、初期接着

性、耐水性、および耐可塑性を高めることができる。以下、本発明の構成につき詳しく説明する。

(1) ポリエステルポリオール(A)。

【0006】例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等の二塩基酸、これらのジアルキルエステル、ラクトン類、又はこれらの混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類、又はこれらの混合物とを反応させて得られる分子内に水酸基を有する分子量2,000~100,000のポリエステルポリオールである。

【0007】分子量が2,000未満では、ポリエステルフィルム、例えば、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムとの密着力が低下する。一方、100,000を超えると耐可塑性が低下する。

(2) 水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)。

結合アクリロニトリル量が10重量%~50重量%のものがよい。液状、固形を問わない。結合アクリロニトリル量が10重量%未満の場合はポリエステルポリオールとの相容性が悪くなり、50重量%を超えた場合には耐可塑性が悪くなる。

【0008】(3) 多官能イソシアナート(C)。

例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,4-或いは2,6-トリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、これらのアダクト体、トリフェニルメタントリイソシアナート、チオリン酸トリス(p-イソシアナートフェニル)エステル、これらの混合物等のイソシアナート基を分子中に2個以上含むポリイソシアナートである。

【0009】(4) 本発明の接着剤組成物は、これらのポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)と多官能イソシアナート(C)とからなる。ポリエステルポリオール(A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)との重量組成比、すなわち配合割合（重量部）は、(A):(B)=70~97:3~30であって合計重量部が(A)+(B)=100である。(A)が70未満の場合((B)が30超の場合)には、初期接着力があまり出なくなる。また、(A)が97超の場合((B)が3未満の場合)には、水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の添加による効果が薄れ、耐水試験後の接着力が低下する。

【0010】多官能イソシアナート(C)については、ポリエステルポリオール(A)中の水酸基(-OH^A)と水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(B)中の水酸基(-OH^B)との総和((-OH^A) + (-OH^B))に対する多官能イソシアナート(C)中のイソシアナート基(-NCO)のモル比(-NCO)/((-OH^A) + (-OH^B))が0.5~10.0になるように配合する。この範囲外では所望の接着力が得られない。また、これらの他に、必要に応

じて、溶剤等の他の配合剤を配合することもできる。

【0011】

【実施例】表に示される配合内容（重量部）で接着剤組成物（実施例1～5、比較例1～3）を作製し、その接着力を評価した。この結果を表1および図1に示す。ここで、ポリエステルポリオールとして東洋紡績株式会社のバイロン-300、水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体として日本ゼオン株式会社のD-9341、多官能イソシアナートとして日本ポリウレタン株式会社の三官能イソシアナートであるコロネートL、溶剤として酢酸エチルを用いた。

【0012】配合については、ポリエステルポリオールの配合量および水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体の配合量はそれぞれ一定とし、多官能イソシアナート添加量、すなわちモル比 $(-NCO)/((-OH^a) + (-OH^b))$ を種々変化させた。評価サンプルの作製は以下の手順で行った。

① 上記配合の接着剤組成物を厚さ50 μ mのPET（ポ*

*リエステルテレフタレート）フィルム上にコーティングした後、溶媒を蒸発させる。

② ラミネーターを用い、上記①で得られる接着剤付PETフィルムと軟質塩化ビニル樹脂フィルム（可塑剤を塩化ビニル樹脂100重量部に対し50重量部含有する）をラミネートする。

③ 上記②のサンプルを60℃で24時間養生する。

④ 上記③で得られたサンプルを70℃の温水中に浸漬した後、サンプルを取り出し180°剥離試験を行う。

【0013】180°剥離試験は、試験対象サンプルを1cm幅の短冊状に切り出し、これの片側を両面粘着テープ等で堅い基板（アルミ板等）上に固定し、予め作っておいた剥離面を固定面と180°になるようにロードセルと直結したフックにつなぎ、測定することによって行われるのである。なお、図1においてaは初期接着力、bは2週間温水浸漬後の接着力、cは4週間温水浸漬後の接着力を示す。

【0014】

表 1

配 合 内 容	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
ポリエステルポリオール（バイロン-300）	90	90	90	90	90	90	90	90
水酸基含有アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（D-9341）	10	10	10	10	10	10	10	10
アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（ニッポールA-1041）								10
多官能イソシアナート（コロネートL） $(-NCO)/((-OH^a) + (-OH^b))$	2.62 0.5	5.24 1.0	26.2 5.0	36.7 7.0	52.4 10.0	0.52 0.1	79.0 15.0	3.8
酢酸エチル	233	233	233	233	233	233	233	233
接 着 強 さ								
初期接着力 (kgf/cm)	3.0	3.3	3.6	3.2	2.8	3.0	2.5	3.0
2週間温水浸漬後の接着力 (kgf/cm)	2.3	2.7	2.7	2.8	2.4	2.1	2.0	2.1
4週間温水浸漬後の接着力 (kgf/cm)	2.0	2.3	2.2	2.0	1.9	1.2	1.2	0.9
保 持 率 (%)	67	70	64	63	68	40	48	30
相 溶 性 *	○	○	○	○	○	○	○	×

注）＊相溶性は、接着剤組成物を攪拌後、24時間静置した後に目視にて内容成分の分離しないものは○、分離したものは×とした。

【0015】接着剤の必要性能として初期接着強さ（初期接着力）で2.5kgf/cm以上、温水4週間浸漬後の接着強さが初期のレベルの50％を保持する必要があるが、表1および図1からモル比 $(-NCO)/((-OH^a) + (-OH^b))$ が0.5～10.0の範囲がこの条件を満足することがわかる。また、本発明の接着剤組成物は、相溶性が良かったために製造から使用にいたるまでの時間を特に気にせず使用することが可能となることがわかる。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ポリエステルポリオールと水酸基含有アクリロニトリル・

ブタジエン共重合体と多官能イソシアナートとを組み合わせることで、初期接着力を高めることができると共に、さらに良好な耐水性、耐可塑剤性を実現でき、接着力の経時的劣化を抑制することが可能となる。このため、本発明の接着剤組成物は、特に電力ケーブル等におけるポリエステルフィルムと軟質塩化ビニル樹脂フィルムとのラミネート用として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】接着剤組成物における多官能イソシアナート添加量と接着力との関係図である。

(4)

特開平4-356577

【図1】

